

#3

AB-220-PT

US-1

1/2

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 8月31日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第246154号

出 願 人

Applicant(s):

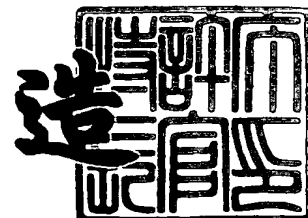
旭硝子株式会社

J1040 U.S. PRO
10/084506
02/28/02

2001年10月26日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3093259

【書類名】 特許願

【整理番号】 990561

【提出日】 平成11年 8月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 51/58

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 岡添 隆

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 渡邊 邦夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 立松 伸

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 室伏 英伸

【特許出願人】

【識別番号】 000000044

【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100098800

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 洋子

【電話番号】 03-3669-0511

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第 78544号

【出願日】 平成11年 3月23日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 056410

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9405049

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

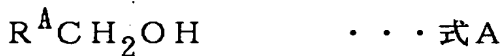
【発明の名称】 フルオリド化合物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 A で表される化合物と式 B で表される化合物を反応させて式 C で表される化合物とし、該式 C で表される化合物を液相中でフッ素化して式 D で表される化合物とし、つぎに該式 D で表される化合物を熱分解することを特徴とする式 E で表される化合物の製造方法。

【化 1】



ただし、

R^A 、 R^B ：それぞれ独立に、1価飽和炭化水素基、ハロゲン1価飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素基、ハロゲン（ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素）基、または液相中でのフッ素化反応によって R^{HF} となりうる1価有機基（ R^H ）。

R^{HF} ：1価飽和炭化水素基、部分ハロゲン1価飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素基、および部分ハロゲン（ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素）基から選ばれる基の、基中に存在する水素原子の1個以上がフッ素原子に置換された基。

R^{AF} 、 R^{BF} ： R^{AF} は R^A に対応する基、 R^{BF} は R^B に対応する基である。 R^A および R^B が、それぞれ1価飽和炭化水素基、ハロゲン1価飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素基、またはハロゲン（ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素）基である場合の R^{AF} および R^{BF} は、それぞれ、 R^A および R^B と同一の基、あるいは、 R^A および R^B の基中に存在する水素原子の1個以上がフッ素原子に置換された基。 R^A および R^B が、1価有機基（ R^H ）である場合の R^{AF} および R^{BF}

は、それぞれ、 R^{HF} 。

X：ハロゲン原子。

【請求項 2】

R^{AF} と R^{BF} とが同一構造である請求項 1 に記載の製造方法。

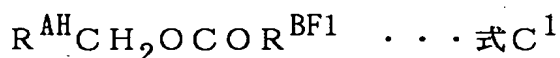
【請求項 3】

R^A および R^B の一方または両方がフッ素原子を含む 1 価有機基であり、かつ、式 C で表される化合物中のフッ素原子総量が 10～76 重量%である請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

式 A^1 で表される化合物と式 B^1 で表される化合物を反応させて式 C^1 で表される化合物とし、該式 C^1 で表される化合物を液相中でフッ素化して式 D^1 で表される化合物とし、つぎに該式 D^1 で表される化合物を熱分解することにより、式 B^1 で表される化合物とともに式 E^1 で表される化合物を得る、式 E^1 で表される化合物の製造方法。

【化 2】



ただし、

R^{AH} ：1 価飽和炭化水素基、ハロゲン 1 価飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素基、またはハロゲン（ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素）基。

R^{AF1} ： R^{AF1} は R^{AH} に対応する基であり、 R^{AH} が水素原子を含む基である場合には、該基中の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基であり、 R^{AH} が水素原子を含まない基である場合には、 R^{AH} と同一の基。

R^{BF1} ：ペルハロゲン 1 価飽和炭化水素基、またはペルハロゲン（ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素）基。

【請求項 5】

生成した式 B^1 で表される化合物の一部または全部を、再び式 A^1 で表される化合物との反応に用いる請求項 4 に記載の製造方法。

【請求項 6】

R^{AF1} と R^{BF1} とが同一構造である請求項 4 または 5 に記載の製造方法。

【請求項 7】

式 1 で表される化合物と式 2 で表される化合物を反応させて式 3 で表される化合物とし、該式 3 で表される化合物を液相中でフッ素化して式 4 で表される化合物とし、つぎに該式 4 で表される化合物を熱分解することを特徴とする式 5 で表される化合物の製造方法。

【化 3】



ただし、

R^1 : アルキル基、アルコキシアルキル基、ハロゲノアルキル基、または、ハロゲノ (アルコキシアルキル) 基。

R^2 : ペルハロゲノアルキル基、またはペルハロゲノ (アルコキシアルキル) 基。

R^3 : R^1 に対応する基であり、 R^1 が水素原子を含まない基である場合には R^1 と同一の基であり、 R^1 が水素原子を含む基である場合には該基中の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基。

【請求項 8】

式 5 で表される化合物とともに、式 2 で表される化合物を得る請求項 7 に記載の製造方法。

【請求項 9】

R^1 が $-CHR^4 (OR^5)$ であり、 R^3 が $-CFR^6 (OR^7)$ である請求項 7 または 8 に記載の製造方法。

ただし、

R^4 、 R^5 ：それぞれ独立に、アルキル基、またはハロゲノアルキル基。

R^6 ： R^4 に対応する基であり、 R^4 が水素原子を含まない基である場合には R^4 と同一の基であり、 R^4 が水素原子を含む基である場合には該基中の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基。

R^7 ： R^5 に対応する基であり、 R^5 が水素原子を含まない基である場合には R^5 と同一の基であり、 R^7 が水素原子を含む基である場合には該基中の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基。

【請求項 1 0】

R^2 が $-CFR^8(OR^9)$ である請求項 7、8、または 9 に記載の製造方法。

ただし、

R^8 、 R^9 ：それぞれ独立に、ペルハロゲノアルキル基。

【請求項 1 1】

式 1 a で表される化合物と式 2 a で表される化合物を反応させて式 3 a で表される化合物とし、該式 3 a で表される化合物を液相中でフッ素化して式 4 a で表される化合物とし、つぎに該式 4 a で表される化合物を熱分解することにより、式 2 a で表される化合物とともに式 5 a で表される化合物を得る、式 5 a で表される化合物の製造方法。

【化 4】

$R^4(R^5O)CHCH_2OH$. . . 式 1 a

$FCOCFR^8(OR^9)$. . . 式 2 a

$R^4(R^5O)CHCH_2OCOCFR^8(OR^9)$. . . 式 3 a

$R^6(R^7O)CF CF_2OCOCFR^8(OR^9)$. . . 式 4 a

$R^6(R^7O)CF COF$. . . 式 5 a

ただし、

R^4 、 R^5 ：それぞれ独立に、アルキル基、またはハロゲノアルキル基。

R^6 ： R^4 に対応する基であり、 R^4 が水素原子を含まない基である場合には R^4 と同一の基であり、 R^4 が水素原子を含む基である場合には該基中の水素原子の

全てがフッ素原子に置換された基。

R^7 : R^5 に対応する基であり、 R^5 が水素原子を含まない基である場合には R^5 と同一の基であり、 R^7 が水素原子を含む基である場合には該基中の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基。

R^8 、 R^9 : それぞれ独立に、ペルハロゲノアルキル基。

【請求項 1 2】

式 1 a で表される化合物と式 2 a' で表される化合物を反応させて式 3 a' で表される化合物とし、該式 3 a' で表される化合物を液相中でフッ素化して式 4 b で表される化合物とし、つぎに該式 4 b で表される化合物を熱分解することを特徴とする式 2 a' で表される化合物の製造方法。

【化 5】

$R^4(R^5O)CHCH_2OH$. . . 式 1 a

$FCOCFR^{80}(OR^{90})$. . . 式 2 a'

$R^4(R^5O)CHCH_2OCOCFR^{80}(OR^{90})$. . . 式 3 a'

$R^{80}(R^{90}O)CF_2CF_2OCOCFR^{80}(OR^{90})$. . . 式 4 b

ただし、

R^4 、 R^5 : それぞれ独立に、アルキル基、またはハロゲノアルキル基。

R^{80} : R^4 に対応する基であり、 R^4 が水素原子を含まない基である場合には R^4 と同一の基であり、 R^{80} が水素原子を含む基である場合には該基中の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基。

R^{90} : R^5 に対応する基であり、 R^5 が水素原子を含まない基である場合には、 R^5 と同一の基であり、 R^{90} が水素原子を含む基である場合には、該基中の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基。

【請求項 1 3】

式 1 で表される化合物と式 5 で表される化合物を反応させて式 3 0 で表される化合物とし、該式 3 0 で表される化合物を液相中でフッ素化して式 4 0 で表される化合物とし、つぎに該式 4 0 で表される化合物を熱分解することを特徴とする式 5 で表される化合物の製造方法。

【化 6】



ただし、

R^1 : アルキル基、アルコキシアルキル基、ハロゲノアルキル基、またはハロゲノ（アルコキシアルキル）基。

R^3 : R^1 に対応する基であり、 R^1 が水素原子を含まない基である場合には R^1 と同一の基であり、 R^1 が水素原子を含む基である場合には該基中の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基。

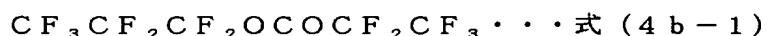
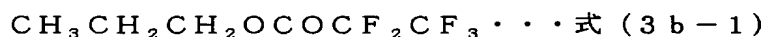
【請求項 14】

生成した式 5 で表される化合物の一部を再び式 1 で表される化合物との反応に用いる請求項 13 に記載の製造方法。

【請求項 15】

式 (1b-1) で表される化合物と式 (2b-1) で表される化合物を反応させて式 (3b-1) で表される化合物とし、該式 (3b-1) で表される化合物を液相中でフッ素化して式 (4b-1) で表される化合物とし、つぎに該式 (4b-1) で表される化合物を熱分解することを特徴とする式 (2b-1) で表される化合物の製造方法。

【化 7】



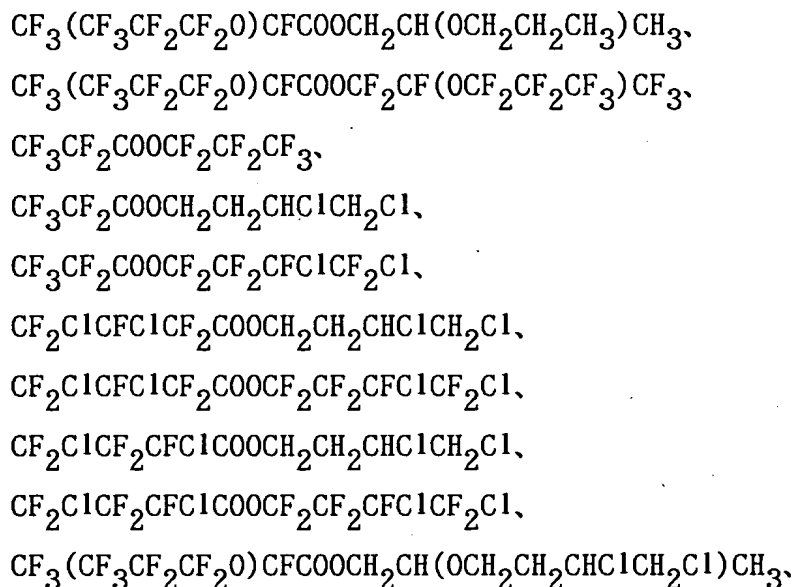
【請求項 16】

液相中でのフッ素化が、フッ素ガスを用いた溶媒中でのフッ素化、または電解フッ素化である請求項 1 ～ 15 のいずれかに記載の製造方法。

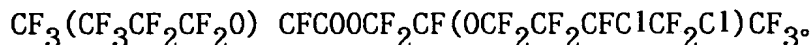
【請求項 1 7】

下記に示す各式で表される新規化合物。

【化 8】



または、



【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、工業的に有用なフルオリド化合物の製造方法に関する。また、本発明は、フッ素樹脂原料の前駆体として有用な、新規な化合物を提供する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来より、炭化水素系化合物を原料として、該化合物中の C-H 部分の全てを C-F にフッ素化する方法として、三フッ化コバルトを用いる方法、フッ素ガスを用いて直接フッ素化する方法、または、電解槽中で、電気分解したフッ化水素をフッ素源としてフッ素化反応を行う方法（以下、電解フッ素化という。）が知られている。三フッ化コバルトを用いる方法は、高温で気固反応により反応を行うものであり、異性化や結合切断が起こり、多種類の副生物が生じる問題がある。フッ素ガスを用いて直接フッ素化方法を行う場合に、気相で行う方法と、液相

で行う方法が知られている。しかし、気相反応では、フッ素化反応中にC-C単結合の切断が起こり、多種類の副生成物が生じる問題があり、近年、液相で行う方法が報告されている。

【0003】

一方、非フッ素系の化合物類にフッ素ガスを作用させて液相でフッ素化する方法（USP 5093432）も報告されている。また、炭素数7以上のペルフルオロアルキル基を有するペルフルオロ化されたエステル化合物を熱分解してフルオリド化合物を得る方法も知られており、該化合物は、対応する構造の炭化水素系のエステル化合物をフッ素ガスを用いて液相で直接フッ素化することにより入手できると記載されている（J. Am. Chem. Soc., 120, 7117（1998））。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

三フッ化コバルトを用いる方法や電解フッ素化によるフッ素化反応は、異性化反応が起こる問題や、主鎖の切断、再結合反応などが起こり問題があり、所望の化合物を純度よく得られない欠点を有していた。

【0005】

フッ素ガスを用いて液相でフッ素化反応を行う場合には、通常の場合、反応溶媒としてフッ素ガスを溶解しうる溶媒が用いられる。しかし、従来の方法における原料である炭化水素系化合物は、一般にフッ素化反応に用いられる溶媒に対する溶解度が低く、きわめて薄い濃度で反応を行うことになることから、生産効率が悪い問題や、反応には不利な懸濁系での反応になる問題があった。また、低分子の炭化水素系化合物を液相でフッ素化しようとすると、反応の収率が著しく低くなる問題が認められた。

【0006】

一方、ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）等の含フッ素モノマーは、耐熱性かつ耐薬品性のフッ素樹脂の原料モノマーとして有用である。従来よりペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）は、ペルフルオロエポキシド類の二量化反応、または、ペルフルオロアルカン酸フルオリドをアルカリ金属フッ化物の存在

下にペルフルオロエポキシド類と反応させてペルフルオロ（2-アルコキシアルカン酸）フルオリド類とし、これを熱分解する方法によって、工業的に製造されている。しかし、該方法は、制御が難しく、原料の価格が高く、経済的に不利である問題があった。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、従来方法が有する問題の原因を種々検討した結果、まず、フッ素ガスを用いて液相でフッ素化反応を行うと収率が低くなる原因は、原料の沸点が低いと、原料が気相で反応して分解反応が起こるためであることを見出した。そこで、安価に入手可能な炭化水素系化合物を原料とし、これを気相反応が起り難い程度に高い分子量を有し、かつ、フッ素化反応時の溶媒に可溶性である特定構造の化合物に変換して液相でフッ素化を行い、さらにフッ素化後に熱分解することにより、原料中の水素原子の全てがフッ素化された目的化合物が得られる本発明に至った。さらに、熱分解反応で生成する化合物をリサイクルすることにより、工業的な連続プロセスとして有用な反応経路も見出した。

【0008】

すなわち、本発明は、化合物（式A）と化合物（式B）を反応させて化合物（式C）とし、該化合物（式C）を液相中でフッ素化して化合物（式D）とし、つぎに該化合物（式D）を熱分解することを特徴とする化合物（式E）の製造方法を提供する。

【0009】

【化9】



【0010】

ただし、

R^A 、 R^B ：それぞれ独立に、1価飽和炭化水素基、ハロゲン1価飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素基、ハロゲン（ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素）基、または液相中でのフッ素化反応によって R^{HF} となりうる1価有機基（ R^H ）。

【0011】

R^{HF} ：1価飽和炭化水素基、部分ハロゲン1価飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素基、および部分ハロゲン（ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素）基から選ばれる基の、基中に存在する水素原子の1個以上がフッ素原子に置換された基。

【0012】

R^{AF} 、 R^{BF} ： R^{AF} は R^A に対応する基、 R^{BF} は R^B に対応する基である。 R^A および R^B が、それぞれ1価飽和炭化水素基、ハロゲン1価飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素基、またはハロゲン（ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素）基である場合の R^{AF} および R^{BF} は、それぞれ、 R^A および R^B と同一の基、あるいは、 R^A および R^B の基中に存在する水素原子の1個以上がフッ素原子に置換された基。 R^A および R^B が、1価有機基（ R^H ）である場合の R^{AF} および R^{BF} は、それぞれ、 R^{HF} 。

【0013】

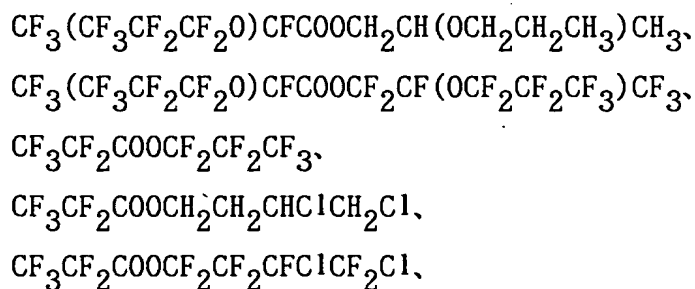
X：ハロゲン原子。

【0014】

また、本発明はフッ素樹脂の製造中間体として有用な新規化合物である、下記化合物を提供する。

【0015】

【化10】



$\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ 、
 $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{COOCF}_2\text{CF}_2\text{CFCICF}_2\text{Cl}$ 、
 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CFCICOOCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ 、
 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CFCICOOCF}_2\text{CF}_2\text{CFCICF}_2\text{Cl}$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl})\text{CH}_3$ 、
 または、

$\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CFCICF}_2\text{Cl})\text{CF}_3$ 。

【 0 0 1 6 】

【発明の実施の形態】

本明細書における 1 価有機基とは、炭素原子を必須とする 1 価基をいう。1 価有機基は、フッ素原子や水素原子を含んでいても、含まなくてもよい。1 価有機基の炭素数は、フッ素化反応時の液相への溶解性の点から 1 ～ 2 0 が好ましい。

【 0 0 1 7 】

本明細書における 1 価炭化水素基としては、1 価脂肪族炭化水素基であっても 1 価芳香族炭化水素基であってもよく、1 価脂肪族炭化水素基が好ましい。1 価脂肪族炭化水素基中には、炭素－炭素結合として、単結合、二重結合、または三重結合が存在していてもよい。1 価脂肪族炭化水素基が 1 価飽和脂肪族炭化水素基である場合、アルキル基、シクロアルキル基、またはシクロアルキル基を部分構造とする基が挙げられ、アルキル基が好ましい。1 価芳香族炭化水素基としてはフェニル基、アリール基が好ましい。

【 0 0 1 8 】

本明細書におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子であり、フッ素原子、塩素原子、または臭素原子が好ましい。

【 0 0 1 9 】

また、本明細書における「ハロゲノ」とは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、およびヨウ素原子から選ばれる少なくとも 1 種のハロゲン原子により、基中に存在する水素原子の 1 個以上が置換されたことをいう。ハロゲノ基の基中には、水素原子が存在していても、存在しなくてもよい。

【 0 0 2 0 】

「部分ハロゲノ」とは、ハロゲノ基の基中にハロゲン原子に置換されない水素原子が存在することをいう。「ペルハロゲノ」とは、ハロゲノ基の基中に水素原子が存在しないことをいう。

【0021】

本明細書におけるハロゲノ 1 価炭化水素基としては、ハロゲノアルキル基が好ましい。ハロゲノアルキル基中のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、または臭素原子が好ましい。また、部分ハロゲノ 1 価炭化水素基としては、部分ハロゲノアルキル基が好ましい。ペルハロゲノ 1 価炭化水素基としては、ペルハロゲノアルキル基が好ましい。ペルハロゲノアルキル基中のハロゲン原子としては、フッ素原子のみであるか、フッ素原子とフッ素原子以外のハロゲン原子からなるのが好ましい。なお、これらの基の具体例は、下記化合物の例示中に記載する基が挙げられる。

【0022】

本明細書におけるヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素基としては、該基中にフッ素化反応により変化しないヘテロ原子、またはフッ素化反応により変化しないヘテロ原子団を含む 1 価飽和炭化水素基が挙げられ、特にフッ素化反応により変化しない 2 価ヘテロ原子を含む 1 価飽和炭化水素基、またはフッ素化反応により変化しない 2 価ヘテロ原子団を含む 1 価飽和炭化水素基、が好ましい。

【0023】

フッ素化反応により変化しない 2 価ヘテロ原子としては、エーテル性酸素原子が好ましく、フッ素化反応により変化しない 2 価ヘテロ原子団としては、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 等が挙げられる。

【0024】

ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素基としては、エーテル性酸素原子を含むアルキル基が好ましく、特にアルコキシアルキル基が好ましい。また、ハロゲノ（ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素）基としては、ハロゲノ（アルコキシアルキル）基が好ましい。

【0025】

化合物（式 A）中の R^A は、1 価飽和炭化水素基、ハロゲノ 1 価飽和炭化水素

基、ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素基、ハロゲノ（ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素）基、または液相中でのフッ素化反応によって R^{HF} となりうる 1 価有機基 (R^H) である。

【 0 0 2 6 】

そして、 R^{HF} は、液相中でのフッ素化反応によって、1 価飽和炭化水素基、部分ハロゲノ 1 価飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素基、および部分ハロゲノ（ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素）基から選ばれる基の、基中に存在する水素原子の 1 個以上がフッ素原子に置換された基、である。

【 0 0 2 7 】

R^A が、1 価有機基 (R^H) である場合、該基の具体例としては、目的とする R^{HF} 中のフッ素原子を、フッ素化反応によりフッ素原子になりうる 1 価ヘテロ原子団に置換した基、または、目的とする R^{HF} 中の炭素-炭素単結合を、炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重結合に置換した基が好ましい。ここで、フッ素化反応によりフッ素原子になりうる 1 価ヘテロ原子団としては、カルボキシル基が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

また、 R^H は、炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重結合が存在する基であってもよい。該 R^H は、液相中でのフッ素化反応によって、不飽和結合を結合する炭素原子にフッ素原子が付加し、炭素-炭素単結合になる。さらに、 R^H 中の炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重結合を形成する炭素原子には、水素原子やフッ素原子が結合しているのが好ましい。

【 0 0 2 9 】

本発明においては、化合物（式 A）として R^A の構造が異なる種々の構造を用いることが利点の一つである。すなわち、目的とする化合物（式 E）中の R^{AF} に応じた R^A を有する化合物（式 A）を用いて、本発明の反応を行うことにより、従来の方法では入手が困難であった化合物（式 E）を製造できる。従来の方法では入手が困難であった化合物（式 E）としては、 R^{AF} の構造が複雑であるものや、フッ素ガスを用いて化合物（式 A）を気相法でフッ素化する方法により製造すると多種類の副生物が生じる低分子量のフッ素化物（式 E）が挙げられる。後

者の例としては、化合物（式A）の分子量が200以下のもの、好ましくは分子量が50～200であるものを液相中でフッ素化した化合物（式E）が挙げられる。

【0030】

化合物（式A）としては、下記化合物（式A¹）が好ましい。

【0031】

【化11】



【0032】

ただし、

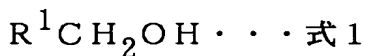
R^{AH}：1価飽和炭化水素基、ハロゲノ1価飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素基、またはハロゲノ（ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素）基。

【0033】

さらに、化合物（式A）としては、R^Aが、下記R¹である場合の化合物（式1）が好ましい。

【0034】

【化12】



【0035】

化合物（式1）において、R¹は、アルキル基、アルコキシアルキル基、ハロゲノアルキル基、またはハロゲノ（アルコキシアルキル）基を示す。

【0036】

R¹がアルキル基である場合には、炭素数1～10のアルキル基が好ましい。アルキル基は直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。直鎖構造であるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。分岐構造であるアルキル基としては、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。

【0037】

R¹がアルコキシアルキル基である場合には、前記アルキル基中に存在する水

素原子の 1 個がアルコキシ基に置換された基が好ましい。該アルコキシ基の炭素数は 1 ~ 8 が好ましい。アルコキシアルキル基としては、エトキシメチル基、1 - プロポキシエチル基、2 - プロポキシエチル基等が挙げられる。

【0 0 3 8】

R^1 がハロゲノアルキル基である場合のハロゲン原子としては、1 種であっても 2 種以上であってもよく、塩素原子、臭素原子、または塩素原子と臭素原子が好ましい。該基の具体例としては、クロロメチル基、ブロモメチル基、2, 3 - ジクロロプロピル基、3, 4 - ジクロロブチル基が挙げられる。

【0 0 3 9】

R^1 がハロゲノ (アルコキシアルキル) 基である場合のハロゲン原子としては、1 種であっても 2 種以上であってもよく、塩素原子、臭素原子、または塩素原子と臭素原子が好ましい。該基の具体例としては、1 - (3, 4 - ジクロロブトキシ) エチル基、1 - (2 - ブロモエトキシ) エチル基、1 - (3, 4 - ジクロロ - 1, 1 - ジメチルブトキシ) エチル基が挙げられる。

【0 0 4 0】

化合物 (式 1) としては、生成物の有用性の点から、 R^1 が $R^4 (R^5 O) CH$ -、またはエチル基であるのが好ましい。ただし、 R^4 、 R^5 は、それぞれ独立に、アルキル基、またはハロゲノアルキル基を示す。

【0 0 4 1】

すなわち、化合物 (式 1) としては、化合物 (式 1 a)、または 1 - プロパノールが好ましい。

【0 0 4 2】

【化 1 3】



【0 0 4 3】

化合物 (式 1) の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

【0 0 4 4】

【化 14】

$\text{CH}_3 (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}) \text{CHCH}_2\text{OH}$ 、
 $\text{CH}_3 (\text{CH}_2\text{C}1\text{CHC}1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}) \text{CHCH}_2\text{OH}$ 、
 $\text{CH}_3 (\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{O}) \text{CHCH}_2\text{OH}$ 、
 $\text{CH}_3 [\text{CH}_2\text{C}1\text{CHC}1\text{CH}_2\text{C} (\text{CH}_3)_2\text{O}] \text{CHCH}_2\text{OH}$ 、
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、
 $\text{CH}_2\text{C}1\text{CHC}1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、
 $\text{CH}_2\text{C}1\text{CH}_2\text{OH}$ 、
 $\text{CH}_2\text{C}1\text{CH}_2\text{OH}$ 。

【0045】

また、化合物（式 1）以外の化合物（式 A）の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

【0046】

【化 15】

$\text{CF}_2\text{C}1\text{CFC}1\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、
 $\text{CF}_2\text{C}1\text{CF}_2\text{CFC}1\text{CH}_2\text{OH}$ 、
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}) \text{CFCH}_2\text{OH}$ 、
 $\text{CF}_3 (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}) \text{CFCH}_2\text{OH}$ 。

【0047】

化合物（式 1 a）は、 R^4 がメチル基であり、 R^5 が n-プロピル基である場合の 2-プロポキシ-1-プロパノール [$(\text{CH}_3) (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}) \text{CHCH}_2\text{OH}$] が好ましい。

【0048】

化合物（式 A）は、容易に入手可能であるか、または公知の方法により容易に合成できる化合物である。たとえば、3, 4-ジクロロ-1-ブタノールは、US 4261901 などに記載される公知の方法で容易に合成できる。また、2-アルコキシアルコール類は、J. Am. Chem. Soc., 49, 1080 (1927)、Bull. Soc. Chim. Fr., 1813 (1960)、Can. J. Chem., 43, 1030 (1965)、Synthesis, 2

8 0 (1 9 8 1) などに記載される公知の方法で、容易に合成できる。

【 0 0 4 9 】

化合物 (式 A) と反応させる化合物 (式 B) における R^B は、1 価飽和炭化水素基、ハロゲノ 1 価飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素基、ハロゲノ (ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素) 基、または液相中でのフッ素化反応によって R^{HF} となりうる 1 価有機基 (R^H) であり、これらの基の態様は R^A と同じである。

【 0 0 5 0 】

化合物 (式 B) 中の R^B は、後述する連続プロセスで反応を行いうる点から、ペルハロゲノ基であるのが好ましい。また、つぎの反応により生成する化合物 (式 C) の液相中でフッ素化時に液相中に溶解しやすいように、化合物 (式 A) 中の R^A の構造と関係させながら R^B の構造を調節するのが好ましい。さらに R^A および R^B の一方または両方を、フッ素原子を含む 1 価有機基とし、かつ、化合物 (式 C) 中のフッ素原子総量を 1 0 ~ 7 6 重量%とするのが好ましく、特にフッ素原子総量を 2 0 ~ 7 6 重量%とするのが好ましい。

【 0 0 5 1 】

さらに、 R^A はフッ素原子を含む基であっても含まない基であってもよく、 R^B がペルフルオロ基であるのが、連続プロセスを実施する上で好ましい。

【 0 0 5 2 】

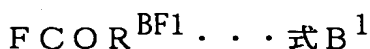
また化合物 (式 B) 中の X は、ハロゲン原子であり、塩素原子またはフッ素原子が好ましい。化合物 (B) は、市販品を用いてもよく、また、後述する本発明の方法で得られた化合物であってもよい。X はフッ素原子であるのが連続プロセスを実施する上で好ましい。

【 0 0 5 3 】

化合物 (式 B) としては、下記化合物 (式 B¹) であるのが好ましい。

【 0 0 5 4 】

【 化 1 6 】



【 0 0 5 5 】

ただし、

R^{BF1} : ペルハロゲノ 1 価飽和炭化水素基、またはペルハロゲノ (ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素) 基。

【0 0 5 6】

さらに R^{BF1} としては、ペルフルオロ 1 価飽和炭化水素基、ペルフルオロ (部分塩素化 1 価飽和炭化水素基) 基、ペルフルオロ (ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素) 基、または、ペルフルオロ (部分塩素化ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素) 基が好ましい。

【0 0 5 7】

化合物 (式 B) としては、 R^B が、ペルハロゲノアルキル基、または、ペルハロゲノ (アルコキシアルキル) 基であり、かつ、X がフッ素原子場合の化合物 (式 2) が好ましい。

【0 0 5 8】

【化 1 7】

$FCOR^2 \cdots$ 式 2

【0 0 5 9】

式 2 中の R^2 は、ペルハロゲノアルキル基、または、ペルハロゲノ (アルコキシアルキル) 基、を示す。

【0 0 6 0】

R^2 中のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が好ましい。また、 R^2 中のハロゲン原子は 1 種であっても 2 種以上であってもよく、特に R^2 中のハロゲン原子の全てがフッ素原子である場合、または R^2 中のハロゲン原子の 1 ~ 2 個が塩素原子または臭素原子で、その他のハロゲン原子の全てがフッ素原子であるのが好ましい。 R^2 としては、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロ (部分塩素化アルキル基)、ペルフルオロ (アルコキシアルキル) 基、またはペルフルオロ (部分塩素化アルコキシアルキル) 基が好ましい。

【0 0 6 1】

R^2 がペルハロゲノアルキル基である場合には、炭素数 1 ~ 10 のペルハロゲノアルキル基が好ましい。該基は直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。

ペルハロゲノアルキル基が直鎖構造である場合には、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CClF}_2$ 、 $-\text{CBrF}_2$ 、または $-\text{CF}_2\text{CFC1CF}_2\text{C1}$ 等が挙げられる。ペルハロゲノアルキル基が分岐構造である場合には、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 等が挙げられる。

【0062】

R^2 が、ペルハロゲノ（アルコシアルキル）基である場合、アルコシアルキル基部分の構造は、炭素数1～10のアルキル基中に存在する水素原子の1個が炭素数1～8のアルコシ基で置換された構造であるのが好ましい。

【0063】

R^2 が、ペルハロゲノ（アルコシアルキル）基である場合の例としては、 $-\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CFC1CF}_2\text{C1})\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Br})\text{CF}_3$ 等が挙げられる。

【0064】

化合物（式2）は、生成物の有用性の点から、 R^2 が $-\text{CFR}^8(\text{OR}^9)$ 、 $-\text{CF}_2\text{CFC1CF}_2\text{C1}$ 、またはペルフルオロエチル基であるのが好ましい。すなわち、化合物（式2）は化合物（式2a）、または、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COF}$ が好ましい。

【0065】

【化18】



【0066】

ただし、

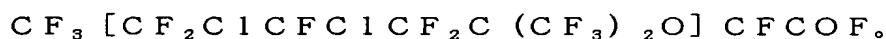
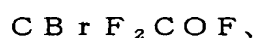
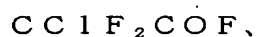
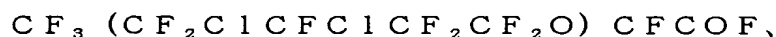
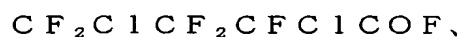
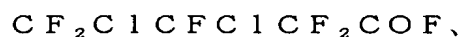
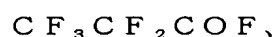
R^8 、 R^9 ：それぞれ独立に、ペルハロゲノアルキル基。

【0067】

化合物（式2）の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

【0068】

【化19】



【0069】

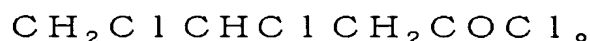
化合物(式2)としては、 $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOF}$ が特に好ましい。該化合物は、ペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)の中間体として容易に入手できる。

【0070】

また、化合物(式2)以外の化合物(式B)としては、つぎの化合物が挙げられる。

【0071】

【化20】



【0072】

化合物(式B)は、市販品を用いてもよく、公知の製造方法により製造してもよく、本発明の方法で得た化合物(式E)を用いてもよい。

【0073】

本発明においては、化合物(式A)と化合物(式B)との反応、好ましくは化合物(式1)と化合物(式2)との反応は、溶媒(以下、溶媒1という。)の存

在下に実施してもよいが、溶媒 1 の不存在下に実施するのが容積効率の点から好ましい。溶媒 1 を用いる場合には、ジクロロメタン、クロロホルム、トリエチルアミン、またはトリエチルアミンとテトラヒドロフランとの混合溶媒が好ましい。溶媒 1 の使用量は、化合物（式 A）と化合物（式 B）の総量に対して 50～500 重量%とするのが好ましい。

【0074】

また、化合物（式 A）と化合物（式 B）との反応では、HX で表される酸が発生する。化合物（式 B）として、X がフッ素原子である化合物を用いた場合には HF が発生するため、HF の捕捉剤としてアルカリ金属フッ化物（フッ化ナトリウム等）やトリアルキルアミンを反応系中に存在させてもよい。HF の捕捉剤は、化合物（A）または化合物（B）が酸に不安定である場合には使用するのが特に好ましい。また、HF の捕捉剤を使用しない場合には、HF を窒素気流に同伴させて反応系外に排出するのが好ましい。アルカリ金属フッ化物を用いる場合の量は化合物（式 B）〔化合物（式 2）である場合には該化合物〕に対して 1～10 倍モルとするのが好ましい。

【0075】

化合物（式 A）と化合物（式 B）との反応、特に化合物（式 1）と化合物（式 2）との反応、における反応温度は、通常の場合、 -50°C 以上であるのが好ましく、 $+100^{\circ}\text{C}$ 以下または溶媒の沸点温度以下が好ましい。また、該反応の反応時間は原料の供給速度と反応に用いる化合物量に応じて適宜変更されうる。反応圧力（ゲージ圧、以下同様）は常圧～2 MPa が好ましい。

【0076】

化合物（式 A）と化合物（式 B）との反応では、化合物（式 C）が生成する。化合物（式 C）中の R^{A} は化合物（式 A）における該基、化合物（式 C）中の R^{B} は化合物（式 B）における該基、と同一の基である。化合物（式 C）の分子量は、200～1000 であるのが、液相中でのフッ素化反応を円滑に行いいうる点で好ましい。さらに化合物（式 C）としては、化合物（ A^1 ）と化合物（ B^1 ）との反応により生成する化合物（ C^1 ）が好ましい。

【0077】

【化 2 1】



【0 0 7 8】

ただし、 R^{AH} は、化合物 (A^1) における R^{AH} 、 R^{BF1} は化合物 (B^1) における R^{BF1} と同じ意味を示す。

【0 0 7 9】

さらに、化合物 (式C) としては、化合物 (式1) と化合物 (式2) との反応により生成する化合物 (式3) が好ましい。ただし、式3中の R^1 および R^2 は、式1 および式2 における意味と同じ意味を示す。

【0 0 8 0】

【化 2 2】

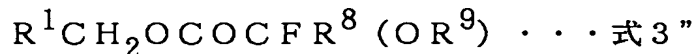
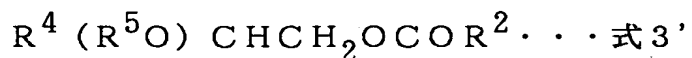


【0 0 8 1】

化合物 (式3) としては、 R^1 が R^4 (R^5O) $CH-$ である化合物 (式1 a) を用いた場合に生成する化合物 (式3')、化合物 (式2) として R^2 が $-CFR^8$ (OR^9) である場合の化合物 (式2 a) を用いた場合に生成する化合物 (式3'')、または R^1 がエチル基、 R^2 がペルフルオロプロピル基である場合の $CF_3CF_2COOCH_2CH_2CH_3$ が好ましい。ただし、式中の記号は、上記と同じ意味を示す。

【0 0 8 2】

【化 2 3】



【0 0 8 3】

さらに、化合物 (式3) は、化合物 (式1) として、 R^1 が R^4 (R^5O) $CH-$ である化合物 (式1 a) を用い、かつ、化合物 (式2) として、 R^2 が $-CFR^8$ (OR^9) であり化合物 (式2 a) を用いた場合に生成する化合物 (式3 a) が好ましい。ただし、式3 a 中の記号は上記と同じ意味を示す。

【0 0 8 4】

【化 24】

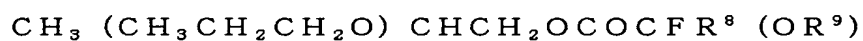


【0085】

化合物（式 3 a）における R^4 はメチル基である化合物が好ましく、特に R^4 がメチル基であり、 R^5 が n -プロピル基である下記化合物が特に好ましい。ただし、式中の記号は、上記と同じ意味を示す。

【0086】

【化 25】



【0087】

化合物（式 3）の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

【0088】

【化 26】

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$,
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$,
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$,
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl})\text{CH}_3$,
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{OCHClCH}_2\text{Cl}$,
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_5\text{OCHClCH}_2\text{Cl}$,
 $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$,
 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CFClCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$,
 $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl})$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOO}(\text{CH}_2)_4\text{OCHClCH}_2\text{Cl}$,
 $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOO}(\text{CH}_2)_5\text{OCHClCH}_2\text{Cl}$,
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl})$
 1) CH_3 ,
 $\text{CF}_2\text{ClCFClOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{OCHClCH}_2\text{Cl}$,
 $\text{CClF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$,
 $\text{CBrF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$,
 $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Br})\text{CH}_3$,
 $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}[\text{OC}(\text{CH}_3)\text{HCCH}_2\text{Cl}]\text{CH}_3$.

【0089】

また、化合物（式 3）以外の化合物（式 C）の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

【0090】

【化 27】

$\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CFClCF}_2\text{Cl}$,
 $\text{CF}_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$,
 $\text{CF}_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CF}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CF}_3$.

【0091】

化合物（式 A）と化合物（式 B）との反応で生成した化合物（式 C）を含む粗

生成物は、目的に応じて精製を行い高純度のものとしても、そのまま、つぎの反応等に用いてもよいが、次の工程におけるフッ素化反応を安全に行う観点から、粗生成物は精製するのが好ましく、特に粗生成物中の化合物（式C）を分離精製するのが望ましい。化合物（式C）を含む粗生成物を精製する方法としては、粗生成物をそのまま蒸留する方法、粗生成物を希アルカリ水などで処理して分液する方法、粗生成物を適当な有機溶媒で抽出した後に蒸留する方法、シリカゲルカラムクロマトグラフィ等が挙げられる。

【0092】

つぎに本発明においては、該化合物（式C）を液相中でフッ素化して化合物（式D）とする。液相中でのフッ素化は、化合物（式C）をフッ素ガスを用いて溶媒中でフッ素化（フッ素化法1）、または電解フッ素化（フッ素化法2）によるのが好ましく、特にフッ素化法1によるのが好ましい。

【0093】

フッ素化法2でフッ素化を行う場合には、無水フッ化水素酸に化合物（式C）を溶解して溶液とし、この溶液を電解槽中で電解することにより化合物（式C）をフッ素化して化合物（式D）とするのが好ましい。

【0094】

フッ素化法1でフッ素化を行う場合には、化合物（式C）とフッ素ガスとを溶媒（以下、溶媒2という。）中で反応させて、化合物（式D）とする。フッ素ガスは、不活性ガスで希釈されたフッ素ガスであってもよい。不活性ガスとしては、窒素ガス、ヘリウムガスが好ましく、経済的な面から窒素ガスがより好ましい。窒素ガス中のフッ素ガス量は特に限定されず、10%以上とするのが効率の点で好ましく、特に20%以上とするのが好ましい。

【0095】

また、溶媒2としては、C-H結合を含まずC-F結合を必須とする溶媒が好ましく、さらに、塩素原子、窒素原子、および酸素原子から選ばれる1種以上の原子を構造中に有する公知の有機溶剤の水素原子を完全にフッ素化した化合物からなる有機溶剤が好ましい。さらに溶媒2としては、化合物（式C）の溶解性が高い溶媒を用いるのが好ましく、特に化合物（式C）を1重量%以上溶解しうる

溶媒を用いるのが好ましい。

【0096】

溶媒 2 としては、化合物（式 2）、後述する化合物（式 4）、ペルフルオロポリエーテル類（商品名：クライトックス、フォンブリン、ガルデン、デムナム等。）、クロロフルオロカーボン類（商品名：フロンループ）、ペルフルオロアルキルアミン〔たとえば、ペルフルオロトリアルキルアミン等〕、不活性流体（商品名：フロリナート）等が特に好ましく、ペルフルオロトリアルキルアミン、化合物（式 2）、または化合物（式 4）がとりわけ好ましい。溶媒 2 の量は、化合物（式 C）に対して、5 倍重量以上が好ましく、特に 10～100 倍重量が好ましい。

【0097】

フッ素化法 1 のフッ素化反応の反応形式は、バッチ方式または連続方式が好ましく、特に、反応収率と選択率の点から、以下に説明する連続方式（その 2）が好ましい。またフッ素ガスは、バッチ方式で実施する場合においても、連続方式で実施する場合においても、窒素ガス等の不活性ガスで希釈したものを使用してもよい。

【0098】

〔連続方式（その 1）〕

反応器に、化合物（式 C）と溶媒 2 とを仕込み、攪拌を開始する。所定の反応温度と反応圧力下で、フッ素ガスまたはフッ素ガスと溶媒 2 とを、連続的に供給しながら反応させる方法。

【0099】

〔連続方式（その 2）〕

反応器に溶媒 2 を仕込み、攪拌を開始する。所定の反応温度と反応圧力下で、化合物（式 C）と溶媒 2 とフッ素ガスとを所定のモル比で連続的かつ同時に供給する方法。

【0100】

連続方式（その 2）において化合物（式 C）を供給する際には、選択率を向上させ、副生成物量を抑制させることから、溶媒 2 で希釈した化合物（式 C）を供

給することが好ましい。また、連続方式（その 2）において化合物（式 C）を溶媒で希釈する際には、化合物（式 C）に対する溶媒 2 の量を 5 倍重量以上とするのが好ましく、特に 10 倍重量以上とするのが好ましい。

【0 1 0 1】

フッ素化反応に用いるフッ素量は、バッチ方式で反応を実施する場合には、化合物（式 C）中の水素原子に対して、フッ素原子量が常に過剰当量となるようにフッ素ガスを使用するのが好ましく、特に 1.5 倍当量以上となるようにフッ素ガスを使用するのが選択率の点から好ましい。また、連続プロセスで反応を実施する場合には、化合物（式 C）中の水素原子に対して、フッ素原子量が過剰当量となるようにフッ素ガスを供給し続けるのが好ましく、特に化合物（式 C）に対して 1.5 倍当量以上となるようにフッ素ガスを供給し続けることが、選択率の点から好ましい。

【0 1 0 2】

フッ素化法 1 のフッ素化反応の反応温度は、 -60°C 以上かつ化合物（式 C）の沸点以下が好ましい。通常は、反応収率、選択率、および工業的实施のしやすさの点から -50°C ~ $+100^{\circ}\text{C}$ が好ましく、とりわけ -20°C ~ 室温（ 25°C 程度）が好ましい。フッ素化反応の反応圧力は特に限定されず、常圧 ~ 2MPa が、反応収率、選択率、工業的な実施のしやすさの観点から特に好ましい。

【0 1 0 3】

さらに、フッ素化法 1 を効率的に進行させるためには、C-H 結合含有化合物を反応系中に添加する、または、紫外線照射を行う、のが好ましい。たとえば、バッチ方式反応においては、フッ素化反応後期に C-H 結合含有化合物を反応系中に添加する、または、紫外線照射を行う、のが好ましく、連続方式反応においては、フッ素化反応生成物を反応装置から拔出す部分付近において、C-H 結合含有化合物を供給する、または、紫外線を照射する、のが好ましい。これにより、反応系中に存在する化合物（式 C）を効率的にフッ素化でき、反応率を飛躍的に向上させうる。紫外線照射時間は、0.1 ~ 3 時間であるのが好ましい。

【0 1 0 4】

C-H 結合含有化合物としては、化合物（式 C）以外の有機化合物であり、特

に芳香族炭化水素が好ましく、とりわけベンゼン、トルエン等が好ましい。該C-H結合含有化合物の添加量は、化合物(式C)に対して0.1~5モル%であるのが好ましい。

【0105】

C-H結合含有化合物は、反応系中にフッ素ガスが存在する状態で添加するのが好ましい。さらに、C-H結合含有化合物を加えた場合には、反応系を加圧するのが好ましい。加圧時の圧力としては、0.01~5MPaが好ましい。

【0106】

化合物(式C)を液相中でフッ素化することにより化合物(式D)が生成する。

【0107】

化合物(式D)中の R^{AF} は、 R^A に対応する基、 R^{BF} は R^B に対応する基である。 R^A および R^B が、それぞれ1価飽和炭化水素基、ハロゲン1価飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素基、またはハロゲン(ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素)基である場合の R^{AF} および R^{BF} は、それぞれ、 R^A および R^B と同一の基、または、 R^A および R^B の基中に存在する水素原子の1個以上がフッ素原子に置換された基であり、後者の基が好ましく、該基中には、水素原子が存在していてもよく、水素原子の量は、目的に応じて適宜変更するのが好ましい。

【0108】

また、 R^A および R^B 中に水素原子が存在する化合物(式C)を用いた場合には、化合物(式D)における R^{AF} および R^{BF} は、水素原子が存在する基であっても存在しない基であってもよく、水素原子が存在しない基であるのが好ましく、特に R^A および R^B 中の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基であるのが好ましい。

【0109】

また、 R^A および R^B 中の水素原子が存在しても該水素原子がフッ素化を受けない場合や、 R^A および R^B がペルハロゲン基である化合物(式C)を用いた場合には、化合物(式D)における R^{AF} および R^{BF} は、それぞれ R^A および R^B と同一の基である。

【0 1 1 0】

R^A および R^B が、1 価有機基 (R^H) である場合の R^{AF} および R^{BF} は、それぞれ、該 R^H に対応する R^{HF} である。

【0 1 1 1】

液相中でのフッ素化反応では、フッ素原子が導入される位置を調節するのが難しいことから、化合物 (式 D) 中の R^{AF} および R^{BF} は水素原子を含まない基であるのが好ましい。すなわち、 R^A および R^B が、それぞれ水素原子を含む基である化合物 (式 C) を用いた場合には、該水素原子の全てがフッ素原子に置換された R^{AF} および R^{BF} を有する化合物 (式 D) となるのが好ましい。

【0 1 1 2】

化合物 (式 D) としては、化合物 (式 A¹) と化合物 (式 B¹) とを反応させて得た化合物 (式 C¹) 中の水素原子の全てがフッ素化された化合物 (式 D¹) であるのが好ましい。

【0 1 1 3】

【化 2 8】



【0 1 1 4】

ただし、

R^{AF1} : R^{AF1} は R^{AH} に対応する基であり、 R^{AH} が水素原子を含む基である場合には、該基中の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基であり、 R^{AH} が水素原子を含まない基である場合には、 R^{AH} と同一の基。

【0 1 1 5】

R^{BF1} : ペルハロゲノ 1 価飽和炭化水素基、またはペルハロゲノ (ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素) 基。

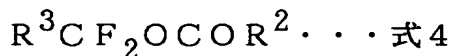
【0 1 1 6】

化合物 (式 C) として化合物 (式 3) を用いて、液相中でフッ素化を行った場合には、化合物 (式 4) が生成する。化合物 (式 4) 中の R^3 は、 R^1 に対応する基であり、 R^1 が水素原子を含まない基である場合には R^1 と同一の基であり、 R^1 が水素原子を含む基である場合には該基中の水素原子の全てがフッ素原子に置

換された基である。また、化合物（式4）中の R^2 は式3における R^2 と同一の基である。

【0117】

【化29】

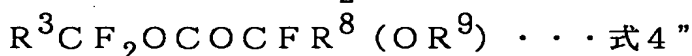
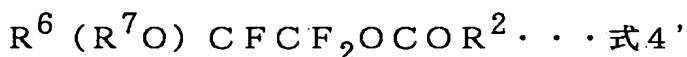


【0118】

化合物（式4）は、有用性の点から、 R^3 が $R^6(R^7O)CF-$ である場合の化合物（式4'）、 R^2 が $-CFR^8(OR^9)$ である場合の化合物（式4''）、または R^2 および R^3 がペルフルオロエチル基である場合の、ペルフルオロ（プロピオン酸プロピル）が好ましい。

【0119】

【化30】



【0120】

ただし、

R^2 、 R^3 ：上記と同じ意味。

【0121】

R^6 ： R^4 に対応する基であり、 R^4 が水素原子を含まない基である場合には R^4 と同一の基であり、 R^4 が水素原子を含む基である場合には該基中の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基。

【0122】

R^7 ： R^5 に対応する基であり、 R^5 が水素原子を含まない基である場合には R^5 と同一の基であり、 R^7 が水素原子を含む基である場合には該基中の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基。

【0123】

R^8 、 R^9 ：上記と同じ意味。

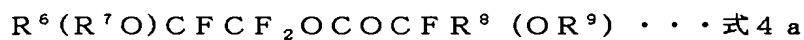
【0124】

さらに、化合物（式4）は、 R^3 が $R^6(R^7O)CF-$ であり、かつ、 R^2 が-

$\text{CFR}^8 (\text{OR}^9)$ である場合の化合物 (式 4 a) が好ましい。ただし、式中の記号は、上記と同じ意味を示す。

【0 1 2 5】

【化 3 1】

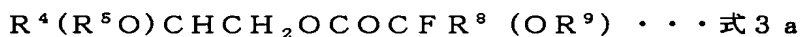


【0 1 2 6】

化合物 (式 4 a) は、化合物 (式 1 a) と化合物 (式 2 a) を反応させて化合物 (式 3 a) とし、該化合物 (式 3 a) とフッ素ガスとを溶媒中で反応させて得られる化合物である。

【0 1 2 7】

【化 3 2】

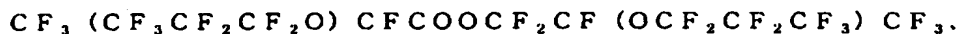
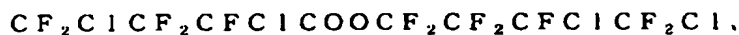
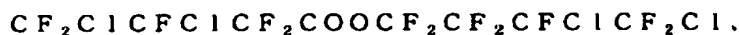
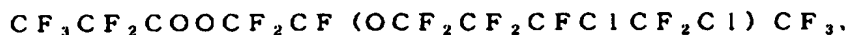
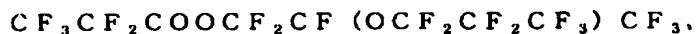
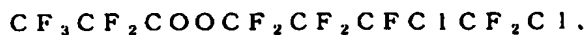


【0 1 2 8】

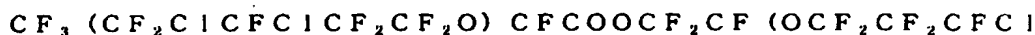
化合物 (式 4) の具体例としては、つぎの化合物が挙げられる。

【0 1 2 9】

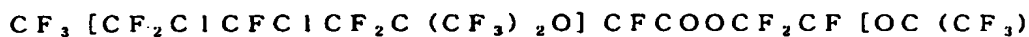
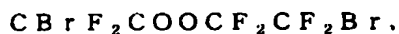
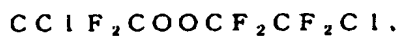
【化 3 3】



F₃.



CF₂Cl)CF₃.



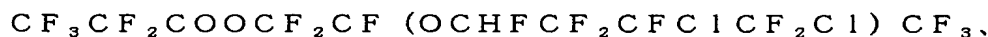
CF₂CFCICF₂Cl)CF₃.

【0130】

また、化合物（式4）以外の化合物（式D）の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

【0131】

【化 3 4】



CF₂Cl)CF₃.

【0132】

化合物（式C）を液相中でフッ素化して得られる化合物（式D）を含む粗生成物は、そのまま次の工程に用いてもよく、精製して高純度のものにしてもよい。精製方法としては、粗生成物をそのまま常圧または減圧下に蒸留する方法等が挙

げられる。

【0 1 3 3】

本発明においては、化合物（式D）を熱分解する。熱分解反応は、化合物（式D）を加熱することにより実施できる。熱分解反応の反応形式としては、化合物（式D）の沸点とその安定性により選択するのが好ましい。

【0 1 3 4】

たとえば、気化しやすい化合物（式D）を熱分解する場合には、気相で連続的に分解させて、得られた化合物（式E）を含む出口ガスを凝縮、回収する気相熱分解法を採用しうる。

【0 1 3 5】

化合物（式D）の気相熱分解法の反応温度は50～350℃が好ましく、50～300℃が特に好ましく、とりわけ150～250℃が好ましい。また、化合物（式D）の気化を促進する目的で、反応には直接は関与しない不活性ガスを共存させてもよい。不活性ガスとしては、窒素、二酸化炭素、酸素等が挙げられる。不活性ガスは化合物（式D）に対して0.01～50体積%程度を添加するのが好ましい。不活性ガスの添加量が多いと、生成物回収量が低減することがある。該気相分解法の方法および条件は、化合物（式4）を気相熱分解法する場合にも適用できる。

【0 1 3 6】

一方、化合物（D）が気化しにくい化合物である場合には、反応器内で液のまま加熱する液相熱分解法を採用するのが好ましい。この場合の反応圧力は限定されない。得られた化合物（式E）を含むより低沸点の生成物は、蒸留し連続的に抜き出す方法、すなわち反応蒸留形式による方法、で得るのが好ましい。また加熱終了後に反応器中から一括して生成物を抜き出す方法であってもよい。この液相熱分解法の反応温度は50～300℃が好ましく、特に100～250℃が好ましい。

【0 1 3 7】

液相熱分解法で熱分解を行う場合には、無溶媒で行っても、溶媒（以下、溶媒3という。）の存在下に行ってもよい。溶媒3としては、化合物（式D）と反応

せず、かつ化合物（式D）と相溶性のあるもので、生成する化合物（式E）と反応しないものであれば特に限定されない。また、溶媒3としては、化合物（式E）の精製時に分離しやすいものを選定するのが好ましい。溶媒3の具体例としては、ペルフルオロトリアルキルアミン、ペルフルオロナフタレンなどの不活性溶媒、クロロフルオロカーボン類等のなかでも高沸点であるクロロトリフルオロエチレンオリゴマー（たとえば、商品名：フロングループ）、が好ましい。また、溶媒3の量は化合物（式D）に対して10～1000重量%が好ましい。

【0138】

化合物（式D）の熱分解反応では化合物（式E）が、化合物（式D¹）の熱分解反応では化合物（式E¹）が生成する。化合物（式E）におけるR^{AF}は、化合物（式D）における該基と同じ意味を、化合物（式E¹）におけるR^{AF1}は化合物（式D¹）における意味と同じ意味を示す。また、化合物（式4）の熱分解では化合物（式5）が生成する。化合物（式5）におけるR³は、式4における意味と同じ意味を示す。さらに化合物（式5）としては、化合物（式4a）を熱分解して得られる化合物（式5a）が好ましい。

【0139】

【化35】



【0140】

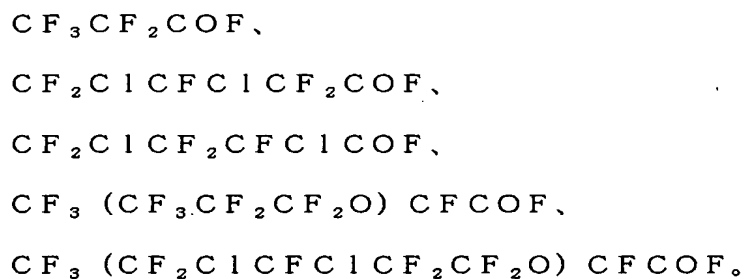
ただし式5a中の記号は、式4aにおける意味と同じ意味を示す。

【0141】

化合物（式E）が化合物（式5）である場合、R³は、式4中のR³と同じ意味を示し、好ましい態様も同じである。化合物（式5）の具体例としては、つぎの化合物が挙げられる。

【0142】

【化 36】

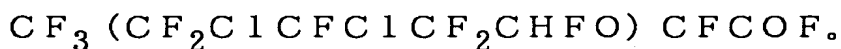


【0143】

また、化合物（式5）以外の化合物（式E）の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

【0144】

【化 37】



【0145】

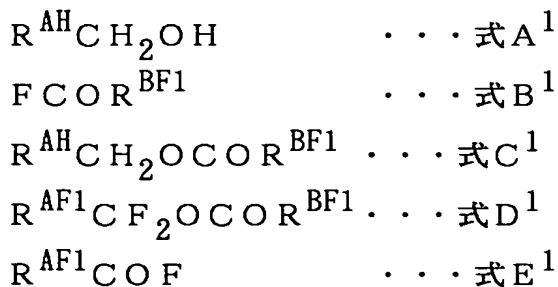
また、化合物（式D）の熱分解反応では、化合物（式E）とともに、Xがフッ素原子である化合物（式B）が生成する。該熱分解反応では、化合物（式E）のみを得ても、化合物（式E）とともに化合物（式B）を得てもよい。

【0146】

さらに、化合物（式A¹）と化合物（式B¹）との反応で得た化合物（式C¹）を液相中でフッ素化して得られる化合物（式D¹）、において熱分解反応を行った場合には、化合物（式E¹）とともに化合物（式B¹）を得るのが好ましい。

【0147】

【化 38】



【0148】

ただし、

R^{AH} : 上記と同じ意味。

【0 1 4 9】

R^{AF1} 、 R^{BF1} : R^{AF1} は R^{AH} に対応する基であり、それぞれ、ペルハロゲノ 1 価飽和炭化水素基、または、ペルハロゲノ (ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素) 基。

【0 1 5 0】

化合物 (式 D) 中の R^{AF} と R^{BF} とが同一構造である場合には、熱分解反応により生成する化合物 (式 E) と化合物 (式 B) が同一構造となるため、熱分解反応後の分離を行う必要がなく好ましい。また、化合物 (式 D¹) においても、 R^{AF1} と R^{BF1} とが同一構造であるのが、同様に好ましい。

【0 1 5 1】

本発明においては、化合物 (式 D¹) の熱分解反応で得た化合物 (式 E¹) を化合物 (式 B¹) として用いて、これを再び化合物 (式 A¹) と反応させることにより、連続プロセスが実施できる。特に、化合物 (式 D¹) における R^{AF1} と R^{BF1} が同一である場合には、化合物 (式 E¹) と化合物 (式 B¹) とが同一構造になるため、分離を行うことなく、生成物の 1 部を化合物 (式 A¹) との反応に用いることができる。

【0 1 5 2】

ここで、連続プロセスとは、化合物 (式 A¹) と化合物 (式 B¹) を反応させて化合物 (式 C¹) とし、該化合物 (式 C¹) とフッ素ガスとを溶媒中で反応させて化合物 (式 D¹) とし、つぎに該化合物 (式 D¹) を熱分解して化合物 (式 E¹) とともに化合物 (式 B¹) を得る第 1 工程を行い、つぎに、第 1 工程の熱分解で得た化合物 (式 B¹) を用いて第 1 工程と同じ反応を行い化合物 (式 E¹) とともに化合物 (式 B¹) を得る第 2 工程を行い、さらに、第 2 工程の熱分解で得た化合物 (式 B¹) を用いて第 2 工程と同じ工程を繰り返すことによる化合物 (式 E¹) の製造方法である。

【0 1 5 3】

同様に化合物 (式 4) の熱分解反応では、化合物 (式 5) とともに、化合物 (

式 2) が生成する。生成した化合物 (式 2) を再び化合物 (式 1) との反応に用いることにより、本発明の製造方法は、連続プロセスとなりうる。

【0 1 5 4】

【化 3 9】



【0 1 5 5】

ただし、

R^2 : 式 2 における意味と同じ意味。

【0 1 5 6】

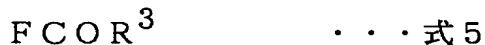
R^3 : 式 1 の R^1 に対応する基であり、 R^1 が水素原子を含まない基である場合には R^1 と同一の基であり、 R^1 が水素原子を含む基である場合には該基中の水素原子の全てがフッ素原子で置換された基。

【0 1 5 7】

さらに、化合物 (式 1) と化合物 (式 5) を反応させて化合物 (式 3 0) とし、液相中で該化合物 (式 3 0) をフッ素化して化合物 (式 4 0) とし、つぎに該化合物 (式 4 0) を熱分解することにより化合物 (式 5) の製造方法も提供される。また、該方法で生成した化合物 (式 5) は、その一部を、再び化合物 (式 1) との反応に用いることにより、連続プロセスとしてもよい。

【0 1 5 8】

【化 4 0】



【0 1 5 9】

ただし、式中の記号は、上記と同じ意味を示す。

【0 1 6 0】

化合物 (式 4 0) を経由する製造方法は、種々の機能性材料となりうる化合物

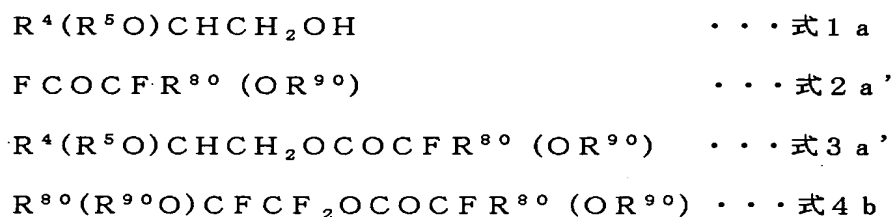
の製造方法として特に有用である。たとえば、化合物（式 40）における R^3 が $R^{80}(R^{90}O)CF-$ である場合の製造方法は、以下のとおりである。なお、以下の反応も同様の連続プロセスとなしうる。

【0161】

すなわち、化合物（式 1 a）と化合物（式 2 a'）を反応させて化合物（式 3 a'）とし、該化合物（式 3 a'）とフッ素ガスとを溶媒中で反応させて化合物（式 4 b）とし、つぎに該化合物（式 4 b）を熱分解することを特徴とする化合物（式 2 a'）の製造方法である。

【0162】

【化 4 1】



【0163】

ただし、

R^4 、 R^5 ：それぞれ独立に、アルキル基、または、ハロゲノアルキル基。

【0164】

R^{80} ： R^4 に対応する基であり、 R^4 が水素原子を含まない基である場合には R^4 と同一の基であり、 R^4 が水素原子を含む基である場合には該基中の水素原子の全てがフッ素原子で置換された基。

【0165】

R^{90} ： R^5 に対応する基であり、 R^5 が水素原子を含まない基である場合には、 R^5 と同一の基であり、 R^5 が水素原子を含む基である場合には、該基中の水素原子の全てがフッ素原子で置換された基。

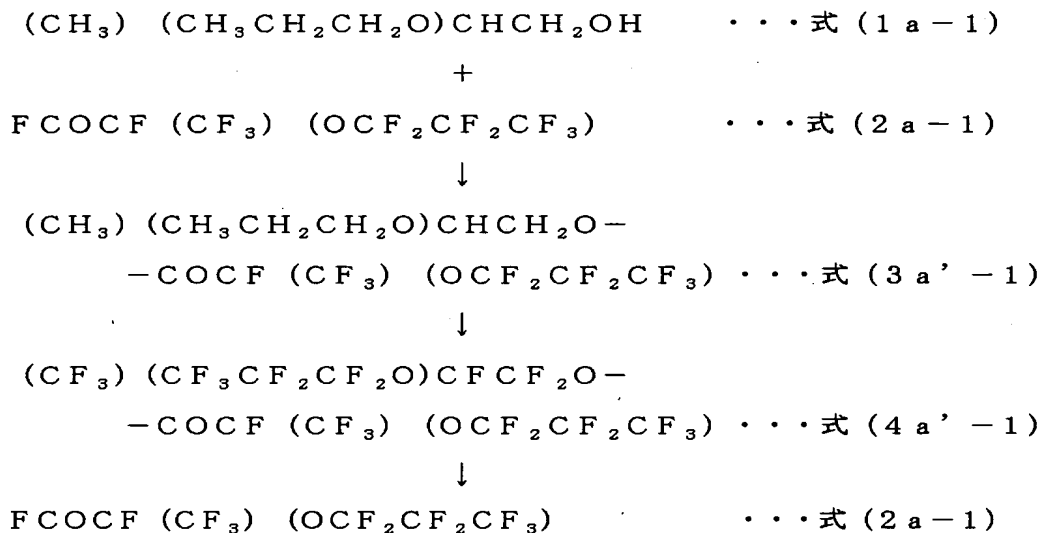
【0166】

上記方法における、 R^4 が CH_3- 、 R^5 が $CH_3CH_2CH_2-$ である場合には、下記化学式で表される製造ルートにより、フッ素樹脂の原料となる化合物（式（

2a-1)) を合成できる。

【0167】

【化42】



【0168】

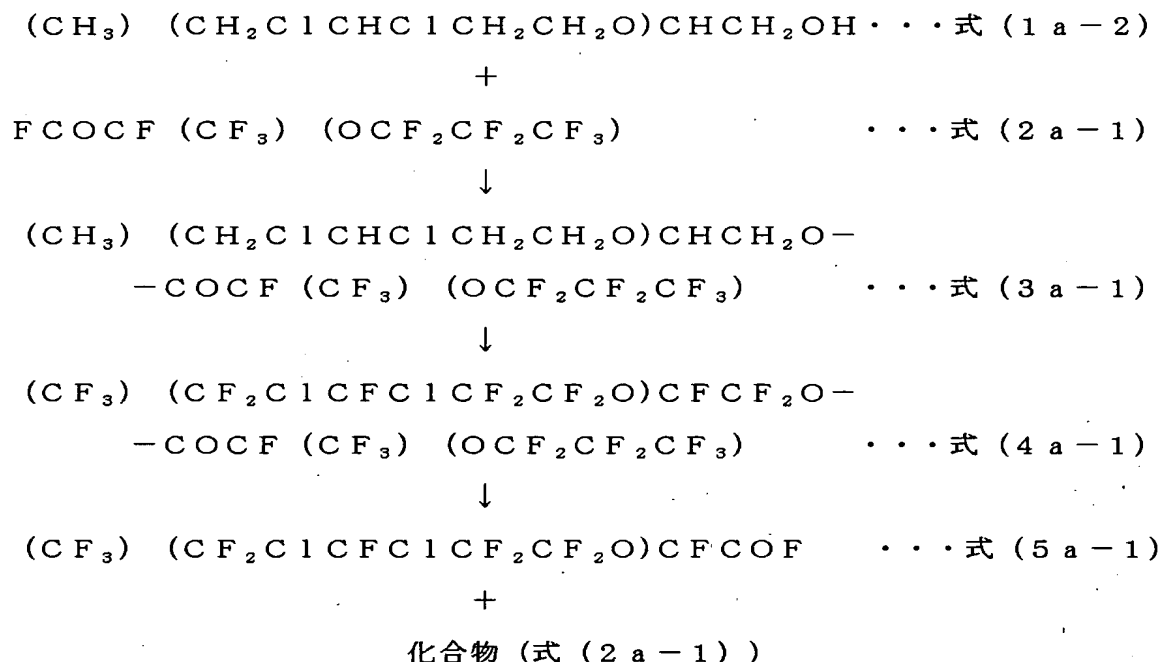
上記方法における、化合物(式(3a'-1))、および、化合物(式(4a'-1))は新規化合物である。これらの化合物からは、化合物(式(2a-1))が得られる。化合物(式(2a-1))は、公知の方法によって、フッ素樹脂原料であるペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)に導かれる。

【0169】

また、化合物(式(2a-1))は、以下の経路によっても製造できる。

【0170】

【化 4 3】



【0171】

上記製造ルート中の化合物 (式 (3 a - 1)) および化合物 (式 (4 a - 1)) は、化合物 (式 (2 a - 1)) の製造中間体として有用な新規化合物である。また、化合物 (式 (5 a - 1)) は、公知の方法によりフッ素樹脂の原料 $[\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2]$ に導かれる。

【0172】

また、式 40 における R^3 がペルフルオロエチル基である場合には、下記製造ルートにより、化合物 (式 (2 b - 1)) を製造できる。

【0173】

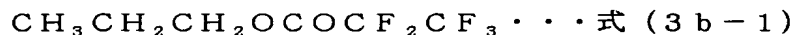
【化 4 4】



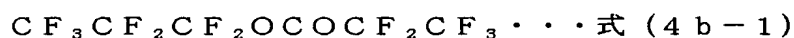
+



↓



↓



↓

化合物 (式 (2 b - 1))

【0 1 7 4】

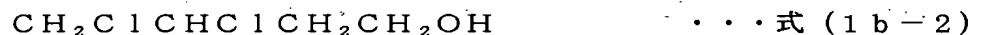
上記の方法により製造される化合物 (式 (2 b - 1)) を、ヘキサフルオロピレンオキシドの二量化反応の反応系に添加した場合には、効率よく化合物 (式 (2 a - 1)) が製造できる (特開平 1 1 - 1 1 6 5 2 9 等)。すなわち、化合物 (式 (2 b - 1)) もペルフルオロ (プロピルビニルエーテル) の製造に有用に用いられる化合物である。また、上記方法における、化合物 (式 (4 b - 1)) は新規化合物であり、該化合物は、ペルフルオロ (プロピルビニルエーテル) の製造中間体として有用な化合物である。

【0 1 7 5】

また、同様に以下の反応経路により、化合物 (式 (2 b - 1)) および化合物 (式 (2 b - 2)) を合成できる。該反応経路における化合物 (式 (3 b - 2)) および化合物 (式 4 b - 2) は新規化合物である。化合物 (式 (2 b - 1)) および化合物 (式 (2 b - 2)) は、つぎに公知の方法によりフッ素樹脂原料に導かれる。

【0 1 7 6】

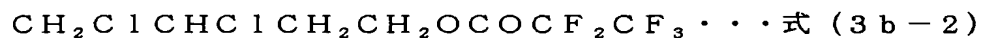
【化 4 5】



+



↓



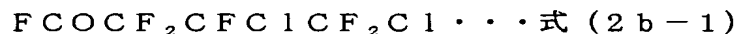
↓



↓

化合物 (式 (2b-1))

+

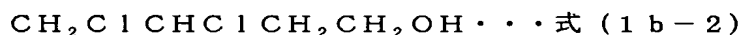


【0177】

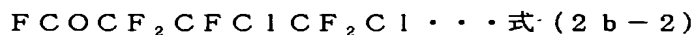
また、化合物 (式 5a-1) は、同様に以下の方法により得ることができる。
該製造経路における化合物 (式 (3b-3)) は、化合物 (式 5a-1) の製造
中間体として有用な化合物である。

【0178】

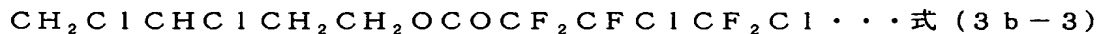
【化 4 6】



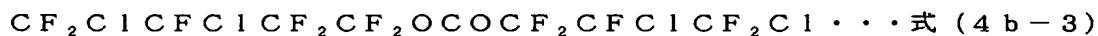
+



↓



↓



↓

化合物 (式 (2b-2))

【0179】

本発明の製造方法の原料である化合物 (式A) および化合物 (式B) は、 R^A
構造または R^B 構造が異なる種々の化合物が容易かつ安価に入手できる。そして
、本発明の製造方法によれば、この原料化合物から、短い工程かつ高い収率でフ

ルオリド化合物が製造できる。また、本発明の方法を用いることにより、従来の方法では入手が困難であった $R^{AF}CF_2$ -構造や R^{BF} -構造を有する低分子含フッ素化合物や、複雑な構造の含フッ素化合物を容易に合成できる。すなわち、本発明の製造方法は上記に具体例として記載した化合物に限定されず、種々の化合物に応用できる、汎用性に優れた方法である。また、 R^A および R^B の構造を選択することにより、本発明の方法が連続プロセスとなりうる。

【0180】

なお、上記において、本発明製造方法の反応条件（たとえば、各化合物の反応量、温度、圧力、など）等を化合物（式A）、化合物（式B）、化合物（式C）、化合物（式D）、化合物（式E）について説明したが、これら化合物に包含される各化合物を用いた場合もまた、上記反応条件を適用しうる。具体的には、たとえば化合物（式A）においては式A¹、式1、式1aで表される化合物等が、化合物（式B）においては式B¹、式2、式2aで表される化合物等が、化合物（式C）においては式C¹、式3、式3aで表される化合物等が、化合物（式D）においては式D¹、式4、式4aで表される化合物等が、化合物（式E）においては式E¹、式5、式5aで表される化合物等が、それぞれ例示的に挙げられる。

【0181】

【実施例】

以下に本発明を実施例を挙げて具体的に説明するが、これらによって本発明は限定されない。なお、以下においてガスクロマトグラフィをGCと、ガスクロマトグラフィ質量分析をGC-MS、テトラメチルシランをTMSと記す。また、NMRスペクトルデータは、みかけの化学シフト範囲として示した。¹³C-NMRにおける基準物質CDCl₃の基準値は、7.6. 9 ppmとした。

【0182】

[例1] $CF_3(CF_3CF_2CF_2O)CFCOOCH_2CH(OCH_2CH_2CH_3)CH_3$ の製造例

【0183】

$CH_3(CH_3CH_2CH_2O)CHCH_2OH$ (16. 5 g) をフラスコに入れ

、窒素ガスをバブリングさせながら攪拌した。 $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOF}$ (46.5 g) を内温を $26\sim 31^\circ\text{C}$ に保ちながら2時間かけて滴下した。滴下終了後、室温で2時間攪拌し、飽和炭酸水素ナトリウム水 50 ml を内温 15°C 以下で加えた。水 50 ml、クロロホルム 135 ml を加え、分液し、クロロホルム層を有機層として得た。さらに有機層を水 50 ml で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、粗液を得た。

【0184】

粗液をエバポレータで濃縮し、次いで減圧蒸留して、 $23\sim 52^\circ\text{C}/30\text{ mmHg}$ の留分 (1) を 29 g、 $52\sim 61^\circ\text{C}/27\sim 30\text{ mmHg}$ の留分 (2) を 19 g、 $52\sim 70^\circ\text{C}/10\sim 27\text{ mmHg}$ の留分 (3) を 4 g 得た。GC による純度は、留分 (1) が 68%、留分 (2) が 98%、留分 (3) が 97% であった。留分 (2) の NMR スペクトルを測定し、主成分は $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$ であり、かつ、ジアステレオマーの混合物であることを確認した。

【0185】

留分 (2) の NMR スペクトル

^1H -NMR (399.8 MHz、溶媒 CDCl_3 、基準: TMS) δ (ppm) : 0.90 (t, $J=7.5\text{ Hz}$, 3H), 1.20 (d, $J=5.4\text{ Hz}$, 3H), 1.50-1.60 (m, 2H), 3.33-3.50 (m, 2H), 3.64-3.74 (m, 1H), 4.23-4.29 (m, 1H), 4.34-4.41 (m, 1H)。

【0186】

^{19}F -NMR (376.2 MHz、溶媒 CDCl_3 、基準: CFCl_3) δ (ppm) : -80.9 (1F), -82.3 (3F), -83.1 (3F), -87.4 (1F), -130.7 (2F), -132.7 (1F)。

【0187】

また、留分 (1) と留分 (3) 中に含まれる主成分も GC により $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$ であることを確認した。

【0188】

[例2] $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$ の製造例

【0189】

例1で得た留分(2)と留分(3)を混合し、そのうちの19.5gを1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタン250gに溶解し、留分溶液を得た。一方、500ccのニッケル製オートクレーブに、フッ化ナトリウム26.1gを入れ、1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタン324gを加えて攪拌し、-10℃に冷却した。窒素ガスを1時間吹き込んだ後、窒素ガスで20%に希釈したフッ素ガスを、流速5.66L/hで1時間吹き込み、同じ流速を保って吹き込みながら、前記留分溶液を19.4時間かけて注入した。

【0190】

つぎに、窒素ガスで20%に希釈したフッ素ガスを、上記の流速を保ちつつ吹き込みながらベンゼンの1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタン溶液を注入し、オートクレーブの出口バルブを閉め、圧力が0.12MPaになったところでオートクレーブの入り口バルブを閉めて、1時間攪拌を続ける操作を行った。

【0191】

さらに、該操作を-10℃から室温にまで昇温する間に4回、その後室温で5回くり返した。この間に、ベンゼンを合計0.291g、1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタンを合計45.0g注入した。その後、窒素ガスを2時間吹き込み、反応混合物をデカンテーションで取り出した。得られた粗液をエバポレータで濃縮し、ヘキサフルオロベンゼンを内部標準として、 ^{19}F -NMRで目的物を定量したところ、収率は69%であった。粗液の一部をとって減圧蒸留して、純度の高い $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$ を得た。生成物はジアステレオマーの混合物であった。

【0192】

沸点：46～51℃/39mmHg。

【0193】

ハイレゾリューションマススペクトル(CI法)：(M+H)質量数664.9

496 (理論値: $C_{12}H_2F_{24}O_4 = 664.9492$)。

【0194】

^{19}F -NMR (564.6 MHz、溶媒 $CDCl_3/C_6F_6$ 、基準: $CFC1_3$) δ (ppm): -80.6 (1F), -80.8 and -80.9 (3F), -81.6 ~ -83.1 (2F), -82.6 (6F), -82.8 (3F), -86.7 (1F), -87.4 (1F), -87.5 (1F), -130.6 (4F), -132.2 (1F), -145.7 and -145.9 (1F)。

【0195】

^{13}C -NMR (150.8 MHz、溶媒 $CDCl_3/C_6F_6$ 、基準: $CDCl_3$) δ (ppm): 100.26 and 100.28, 102.8, 106.8, 107.0, 116.0, 116.2, 116.5 and 116.6, 117.4, 117.5, 117.9, 117.9, 152.2 and 152.3。

【0196】

【例3】 $CF_3(CF_3CF_2CF_2O)CFCOOCF_2CF(OCF_2CF_2CF_3)CF_3$ の製造例

【0197】

溶媒として1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタンの代わりにペルフルオロトリブチルアミンを用いた以外は例2と同様に行い、 $CF_3(CF_3CF_2CF_2O)CFCOOCF_2CF(OCF_2CF_2CF_3)CF_3$ を得た。NMRによって収率を求めたところ、70%であった。

【0198】

【例4】 $CF_3CF_2COOCH_2CH_2CH_3$ の製造例

【0199】

$CH_3CH_2CH_2OH$ (268.6 g) をフラスコに入れ、窒素ガスをバブリングさせながら攪拌した。 CF_3CF_2COF (743 g) を内温を20~25℃に保ちながら3.75時間かけて滴下した。滴下終了後、室温で1.25時間攪拌し、飽和炭酸水素ナトリウム水2Lを内温20℃以下で加えた。分液し、有

機層を水 1 L で洗浄し、粗液 775 g を得た。次いで減圧蒸留して、留分を 556 g 得た。

【0200】

沸点：50℃/140 mmHg。

【0201】

留分の NMR スペクトル

^1H -NMR (399.8 MHz、溶媒 CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm) : 0.98 (q, $J=7.3$ Hz, 3H), 1.76 (m, 2H), 4.34 (t, $J=6.7$ Hz, 2H)。

【0202】

^{19}F -NMR (376.2 MHz、溶媒 CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm) : -84.0 (3F), -122.6 (2F)。

【0203】

【例 5】 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ の製造例

【0204】

例 4 で得た留分のうちの 12 g を 1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタン 250 g に溶解し、留分溶液とした。一方、500 cc のニッケル製オートクレーブに、1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタン 312 g を加えて攪拌し、-10℃ に冷却した。窒素ガスを 1 時間吹き込んだ後、窒素ガスで 20% に希釈したフッ素ガスを、流速 5.66 L/h で 1 時間吹き込み、同じ流速を保って吹き込みながら、留分溶液を 14.75 時間かけて注入した。

【0205】

つぎに、窒素ガスで 20% に希釈したフッ素ガスを、上記の流速を保ちつつ吹き込みながらベンゼンの 1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタン溶液を注入し、オートクレーブの出口バルブを閉め、圧力が 0.12 MPa になったところでオートクレーブの入り口バルブを閉めて、1 時間攪拌を続ける操作を行った。

【0206】

さらに、該操作を -10℃ から室温にまで昇温する間に 3 回、その後室温で 6 回くり返した。この間に、ベンゼンを合計 0.323 g、1, 1, 2-トリクロ

ロトリフルオロエタンを合計 50 g 注入し、その後、窒素ガスを 2 時間吹き込んだ。目的物を ^{19}F -NMR で定量（内部標準：ヘキサフルオロベンゼン）したところ、収率 77% であった。

【0207】

^{19}F -NMR (376.2 MHz、溶媒 CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm) : -82.5 (t, $J=7.0$ Hz, 3F), -83.9 (s, 3F), -88.6 (q, $J=7.0$ Hz, 2F), -122.8 (s, 2F), -130.9 (s, 2F)。

【0208】

【例 6】 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$ の液相熱分解による $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COF}$ の製造例

【0209】

例 2 で得た $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$ (15 g) を、100 mL ステンレス鋼製アンプルに仕込み、200℃ に保温したオーブン中に放置した。2 時間後、取り出して室温まで冷却後、液状サンプル 14.5 g を回収した。GC-MS により分析した結果、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COF}$ が主生成物として確認された。NMR により収率を求めたところ、85% であった。

【0210】

【例 7】 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$ の気相熱分解による $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COF}$ の製造例

【0211】

空塔のインコネル 600 製 U 字型反応器（内容量 200 mL）を 250℃ に保温した塩浴炉中に浸漬した。1 L/h の窒素と例 2 で得られた $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$ を 15 g/h の流量で反応器入口より供給した。滞留時間は 10～12 秒に保持した。反応器出口側にドライアイス/メタノールおよび液体窒素トラップをつけて反応粗ガスを回収した。2 時間反応後、トラップからあわせて液状サンプル 23 g を回収した。GC-MS により分析した結果、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COF}$ が主生

成物として確認された。NMRにより収率を求めたところ、73%であった。

【0212】

【例8】 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ の液相熱分解による $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COF}$ の製造例

【0213】

例5に示した方法で得られた $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (20g)とクロロトリフルオロエチレンオリゴマ (120g)を、還流器付きの200mLニッケル製オートクレーブに仕込み200℃に加温した。還流器は循環冷却水により冷却、圧力が0.1MPa以上になるとパージしそのガスを捕集した。液状サンプル15gを回収した。GC-MSにより分析した結果、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COF}$ が主生成物として確認された。GCによる収率を求めたところ、90%であった。

【0214】

【例9】 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ の製造例

【0215】

$\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (30g)をフラスコに入れ、窒素ガスをバブリングさせながら攪拌した。 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COF}$ (310g)を内温を25℃～30℃を保ちながら3時間かけて滴下した。滴下終了後、飽和炭酸水素ナトリウム水50mlを内温を15℃以下で加えた。クロロホルム50mlを加えて分液し、クロロホルム層を有機層として得た。さらに有機層を水200mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、粗液を得た。粗液をエバポレーターで濃縮し、次いで減圧蒸留して、73～75℃/7mmHgの留分を24g得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒は、ヘキサン：酢酸エチル＝20：1）で精製して精製物18.8gを得た。GCによる純度は98%であった。NMRスペクトルから主成分が標記化合物であることを確認した。

【0216】

$^1\text{H-NMR}$ (399.8MHz、溶媒 CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm) : 2.11 (m, 1H), 2.52 (m, 1H), 3.69 (dd, $J=7$).

9, 11.4 Hz, 1H), 3.84 (dd, $J=4.7$, 11.4 Hz, 1H), 4.15 (m, 1H), 4.60 (m, 2H)。

【0217】

^{19}F -NMR (376.2 MHz、溶媒 CDCl_3 、基準: CFCl_3) δ (ppm): -83.8 (s, 3F), -122.5 (s, 2F)。

【0218】

【例10】 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOCF}_2\text{CF}_2\text{CFClCF}_2\text{Cl}$ の製造例

【0219】

500 ccのニッケル製オートクレープに、1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタン 201 gを加えて攪拌し、 -10°C に冷却した。窒素ガスを1時間吹き込んだ後、窒素ガスで20%に希釈したフッ素ガスを、流速 5.66 L/hで1時間吹き込んだ。フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、例9で得た $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ (6.58 g)を1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタン 134 gに溶解した溶液を6.9時間かけて注入した。

【0220】

つぎに、フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、ベンゼンの1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタン溶液を注入し、オートクレープの出口バルブを閉め、圧力が0.12 MPaになったところでオートクレープの入り口バルブを閉めて、1時間攪拌を続けた。さらに、ベンゼンを注入する同様の操作を -10°C から 40°C にまで昇温しながら1回、つぎに 40°C で8回くり返した。ベンゼンの注入総量は0.330 g、1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタンの注入総量は33 mlであった。さらに、窒素ガスを2時間吹き込んだ。目的物を ^{19}F -NMRで定量(内部標準: C_6F_6)したところ、標記化合物の収率は51%であった。

【0221】

^{19}F -NMR (376.2 MHz、溶媒 CDCl_3 、基準: CFCl_3) δ (ppm): -65.4 (2F), -84.2 (3F), -85.4 (2F), -119.1 (2F), -123.1 (2F), -132.5 (1F)。

【0222】

【例 11】 $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ と $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CFClCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ の混合物の製造例

【0223】

$\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (49.5 g) をフラスコに入れ、窒素ガスをバブリングさせながら攪拌した。 $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{COF}$ と $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CFClCOF}$ の 89 : 11 の混合物 (86.1 g) を、内温を 25 ~ 30℃ に保ちながら、1 時間 40 分で滴下した。滴下終了後、室温で 2 時間 45 分攪拌し、飽和炭酸水素ナトリウム水 100 ml を内温を 15℃ を超えないようにしながら添加した。クロロホルム 150 ml を加えて分液し、クロロホルム層を得た。さらにクロロホルム層を水 200 ml で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、粗液を得た。粗液をエバポレーターで濃縮し、次いで減圧蒸留して、99 ~ 106℃ / 3.6 mmHg の留分 (1) を 55.4 g、100 ~ 109℃ / 3.5 mmHg の留分 (2) を 7.9 g 得た。GC による上記混合物としての純度は、留分 (1) が 85%、留分 (2) が 84% であった。

【0224】

留分 (1) の 9.4 g をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒はヘキサン : 酢酸エチル = 20 : 1) で精製して精製物 7.5 g を得た。GC による精製物の純度は 98% であった。NMR スペクトルから主成分が $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ と $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CFClCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ の混合物で、その比が 87 : 13 (モル比) であることを確認した。

【0225】

$\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$:

【0226】

$^1\text{H-NMR}$ (399.8 MHz、溶媒 CDCl_3 、基準 : TMS) δ (ppm) : 2.09 (m, 1H), 2.52 (m, 1H), 3.69 (dd, $J=7.6, 11.4$ Hz, 1H), 3.84 (dd, $J=4.7, 11.4$ Hz, 1H), 4.17 (m, 1H), 4.58 (m, 2H)。

【0227】

^{19}F -NMR (376.2MHz、溶媒 CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm) : -63.6 (d, $J=173\text{Hz}$, 1F), -64.8 (d, $J=173\text{Hz}$, 1F), -110.9 (d, $J=266\text{Hz}$, 1F), -114.0 (dd, $J=37, 173\text{Hz}$, 1F), -131 (bs, 1F)。

【0228】

$\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CFClCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$:

【0229】

^1H -NMR (399.8MHz、溶媒 CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm) : 2.09 (m, 1H), 2.52 (m, 1H), 3.69 (dd, $J=7.6, 11.4\text{Hz}$, 1H), 3.84 (dd, $J=4.7, 11.4\text{Hz}$, 1H), 4.17 (m, 1H), 4.58 (m, 2H)。

【0230】

^{19}F -NMR (376.2MHz、溶媒 CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm) : -66.9 (d, $J=20.8\text{Hz}$, 1F), -67.0 (d, $J=11.6\text{Hz}$, 1F), -113.4 (d, $J=275\text{Hz}$, 1F), -117.6 (m, 1F), -129.0 (m, 1F)。

【0231】

[例12] $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{COOCF}_2\text{CF}_2\text{CFClCF}_2\text{Cl}$ と $\text{F}_2\text{ClCF}_2\text{CFClCOOCF}_2\text{CF}_2\text{CFClCF}_2\text{Cl}$ の混合物の製造例

【0232】

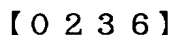
500ccのニッケル製オートクレープに、1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタン200gを加えて攪拌し、窒素ガスを室温で1時間吹き込んだ後、窒素ガスで20%に希釈したフッ素ガスを、室温で、流速5.66L/hで1時間吹き込んだ。

【0233】

つぎにフッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、例11で得た $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ と $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CFClCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ の87:13の混合物(12g)を1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタン243gに溶解した溶液を11.5時間かけて注

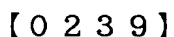
【0 2 3 4】

【 0 2 3 5 】



【 0 2 3 7 】

【 0 2 3 8 】



^{13}C -NMR (150.8 MHz、溶媒 CDCl_3 、基準: CDCl_3) δ (ppm): 99.0, 104.4, 110.2, 110.8, 116.6, 122.8, 124.6, 153.2.

【0240】

【発明の効果】

本発明によれば、これまで合成が困難であった化合物(式E)や、経済的に不利な方法で合成されていた化合物(式E)を、化合物(式A)から短工程かつ高収率で製造できる。化合物(式A)は一般に入手しやすく、合成も容易であり、かつ、安価であり、種々の構造の化合物が入手可能である。

【0241】

また、式E中の R^{A} および R^{B} の構造を選択することにより、フッ素化時の溶媒2に溶解しやすくなり、液相中でフッ素化反応が進ませうることから、フッ素化反応を高収率で実施できる。

【0242】

また、 R^{A} および R^{B} の構造を選択することにより、生成物(式E)の分離が不要となる。さらに、生成した化合物(式E)を、化合物(式B)として再び化合物(式A)との反応にリサイクルすることにより、連続プロセスで化合物(式E)を製造できる。さらに、本発明によれば、フッ素樹脂原料として有用な新規な化合物が提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安価な原料化合物を用いて高収率でフッ素化合物を得る。

【解決手段】 $R^A CH_2 OH$ と $X COR^B$ を反応させて $R^A CH_2 OCOR^B$ とした後、液相中でフッ素化して $R^{AF} CF_2 OCOR^{BF}$ とし、これを熱分解して $R^{AF} C OF$ とする〔 R^A はアルキル基、アルコキシアルキル基等、 R^B はペルハロゲノアルキル基、ペルハロゲノ（アルコキシアルキル）基等、 R^{AF} 、 R^{BF} はフッ素化された R^A 、 R^B 等、 X はハロゲン原子〕。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000044]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
氏 名 旭硝子株式会社
2. 変更年月日 1999年12月14日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
氏 名 旭硝子株式会社